### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

## (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

# (10) Numéro de publication internationale WO 2004/014836 A3

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C07C 67/22, 69/76
- (21) Numéro de la demande internationale :
  - PCT/FR2003/002333
- (22) Date de dépôt international : 23 juillet 2003 (23.07.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 02 09443 25 juillet 2002 (25.07.2002) FF
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CH-ENEDE, Alain [FR/FR]; Chemin de la Réglane, La Papette, F-38200 Vienne (FR). SAINT-JALMES, Laurent [FR/FR]; 16, rue Latouche Tréville, F-69330 Meyzieu (FR). TIREL, Philippe-Jean [FR/FR]; Lotissement les Erables, Rue des Chanturières, F-69360 Communay (FR). ROUSTAN, Alain [FR/FR]; 75, chemin du Clos Burtin, F-69230 ST Genis Laval (FR).
- (74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; RHODIA SERVices, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cédex (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
  - avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PREPARING AN ESTER OF AN AROMATIC CARBOXYLIC ACID BEARING AT LEAST ONE PERFLUOROALKYL GROUP

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN ESTER D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE AROMATIQUE PORTEUR D'AU MOINS UN GROUPE PERFLUOROALKYLE

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing an ester of an aromatic carboxylic acid bearing at least one perfluoroalkyl group on the aromatic ring and, more specifically, alkyl esters with low carbon condensation. The inventive method is characterised in that it consists in (i) reacting an aromatic compound bearing at least one perfluoroalkyl group and at least one nitrile group on the aromatic ring, an alkanol and a strong protonic acid at a temperature of at least 45 °C and (ii) recovering the ester thus produced.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique et plus particulièrement les esters d'alkyle à faible condensation en carbone. Le procédé de préparation d'un ester d'un acide carboxylique aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle sur le cycle aromatique selon l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un composé aromatique porteur d'au moins un groupe perfluoroalkyle et d'au moins un groupe nitrile sur le cycle aromatique, un alcanol et un acide protonique fort, à une température d'au moins 45°C, puis à récupérer l'ester obtenu.



Ξ,

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C67/22 C07C69/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{C07C} \end{array}$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	US 3 915 975 A (CRONIN TIMOTHY H ET AL) 28 October 1975 (1975-10-28)	1,5,9, 11-14, 16-19, 27,28	
	column 9, line 1 - line 32 column 30; example XXVIII column 31, line 5 - line 6		
Υ	S. DE BROUWER: "SUR L'ACIDE ORTHOTRIFLUORTOLUIQUE ET LE NITROTRIFLUORCRESOL 1-3-6" BULLETIN DES SOCIETES CHIMIQUES BELGES., vol. 39, 1930, pages 298-308, XP001149847 ISSN: 0037-9646 page 298 page 302, paragraph 2	1-31	
	-/		

Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents:      A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      E* earlier document but published on or after the international filling date      L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      P* document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>		
Date of the actual completion of the international search  30 January 2004	Date of mailing of the International search report  12/02/2004		
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer  Kardinal, S		



C.(Continu		PC17-FR 03/02333			
,	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.		
<b>Y</b> .	PFEIFFER P ET AL: "ZUR VERESTERUNG AROMATISCHER UND OLEFINISCHER NITRILE" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM,, DE, 1928, pages 158-190, XP008015982 ISSN: 0075-4617 page 170 - page 177		1-31		
A	P. CAUBÈRE ET AL.: "AN EFFICIENT COBALT CATALYZED ALKOXYCARBONYLATION OF ARYL AND HETEROARYL HALIDES" SYNTHETIC COMMUNICATIONS., vol. 23, no. 10, 1993, pages 1361-1370, XP008011905 MARCEL DEKKER, NEW YORK, NY., US ISSN: 0039-7911 cited in the application page 1366; example 13; table 3				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

inter Paris Application No PCT/FR 03/02333

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3915975	A	28-10-1975	US	3818007 A	18-06-1974
			US	4007184 A	08-02-1977
			AR	199892 A1	08-10-1974
			AR	203005 A1	08-08-1975
			AT	318617 B	11-11-1974
			AU	467477 B2	20-09-1973
			AU	4002472 A	20-09-1973
			BE	781363 A4	29-09-1972
			CA	982133 A1	20-01-1976
			DE	2215231 A1	07-12-1972
			DK	142849 B	09-02-1981
			ES	401333 A2	16-03-1975
			FΙ	54473 B	31-08-1978
			FR	2133597 A6	01-12-1972
			GB	1377306 A	11-12-1974
			ΙT	1050210 B	10-03-1981
			JP	1062142 C	31-08-1981
			JP	55062074 A	10-05-1980
			JP	56000431 B	08-01-1981
			NL	7204391 A	24-10-1972
			PH	9724 A	27-02-1976
			SE	394279 B	20-06-1977
			US	3907994 A	23-09-1975
			ZA	7202025 A	27-12-1972

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C67/22 C07C69/76

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 CO7C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche Internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	
X	US 3 915 975 A (CRONIN TIMOTHY H ET AL) 28 octobre 1975 (1975-10-28)	1,5,9, 11-14, 16-19, 27,28	
	colonne 9, ligne 1 - ligne 32 colonne 30; exemple XXVIII colonne 31, ligne 5 - ligne 6		
Υ	S. DE BROUWER: "SUR L'ACIDE ORTHOTRIFLUORTOLUIQUE ET LE NITROTRIFLUORCRESOL 1-3-6" BULLETIN DES SOCIETES CHIMIQUES BELGES., vol. 39, 1930, pages 298-308, XP001149847 ISSN: 0037-9646 page 298 page 302, alinéa 2	1-31	
	-/		

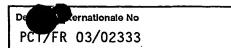
X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  "P" document publié avant la date de dépôt international, mais	To document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cilé pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  Xocument particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  Yocument particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  & document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 janvier 2004	12/02/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kardinal, S
Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)	

	PCT7FR 03/023				
•	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	<del></del>			
Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pe	ertinents	no. des revendications visées		
Y	PFEIFFER P ET AL: "ZUR VERESTERUNG AROMATISCHER UND OLEFINISCHER NITRILE" JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM,, DE, 1928, pages 158-190, XP008015982 ISSN: 0075-4617 page 170 - page 177		1-31		
A	P. CAUBÈRE ET AL.: "AN EFFICIENT COBALT CATALYZED ALKOXYCARBONYLATION OF ARYL AND HETEROARYL HALIDES" SYNTHETIC COMMUNICATIONS., vol. 23, no. 10, 1993, pages 1361-1370, XP008011905 MARCEL DEKKER, NEW YORK, NY., US ISSN: 0039-7911 cité dans la demande page 1366; exemple 13; tableau 3				

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Henseignements relatifs a

mbres de familles de brevets



Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3915975	A	28-10-1975	US	3818007 A	18-06-1974
			US	4007184 A	08-02-1977
			AR	199892 A1	08-10-1974
			AR	203005 A1	08-08-1975
			ΑT	318617 B	11-11-1974
			AU	467477 B2	20-09-1973
			ΑU	4002472 A	20-09-1973
			BE	781363 A4	29-09-1972
		•	CA	982133 A1	20-01-1976
			DE	2215231 A1	07-12-1972
			DK	142849 B	09-02-1981
			ES	401333 A2	16-03-1975
			FI	54473 B	31-08-1978
			FR	2133597 A6	01-12-1972
			GB	1377306 A	11-12-1974
			ΙT	1050210 B	10-03-1981
			JP	1062142 C	31-08-1981
			JP	55062074 A	10-05-1980
			JP	56000431 B	08-01-1981
			NL	7204391 A	24-10-1972
			PH	9724 A	27-02-1976
			SE	394279 B	20-06-1977
			US	3907994 A	23-09-1975
			ZA	7202025 A	27-12-1972